

Изучение фазового перехода в суперионных проводниках

Абдулгфаров Рамазан Рустамович

Цыганкова Ляйсан Валиулловна, Бухарбаев Данил Наилевич

Башкирский государственный университет

Акманова Гузель Рифкатовна, к.ф.-м.н.

nuroshov34@gmail.com

Исследования производились на дифрактометре ДРОН-3М с применением высокотемпературной приставки УВД-2000, а также на термическом анализаторе «Netzsch».

Структура соединений CuCrS_2 принадлежит к пространственной группе $R3m$ [1-4]. Между тройными слоями CrS_2 в тетраэдрические позиции могут внедряться атомы меди и серебра. Тетраэдрические позиции образуют псевдодвумерную ячейку, состоящую из двух подрешеток α и β . При низких температурах одновалентными ионами занята лишь одна из подрешеток. С увеличением температуры происходит перераспределение ионов меди (серебра) по обеим подрешеткам α и β , которое приводит к фазовому переходу.

Изучение температурной зависимости параметров элементарной ячейки a и c показало, что на зависимостях параметров $a(T)$ имеется излом. Для системы CuCrS_2 (рис.1) излом наблюдается при температуре 673 К, а параметр c изменяется монотонно. Различный характер температурной зависимости параметров решетки a и c обусловлен тем, что в соединении CuCrS_2 изменение параметров элементарной ячейки определяется двумя процессами: обычным термическим расширением и разупорядочением подрешетки ионов меди. Разупорядочение подрешетки одновалентных ионов на изменение c не влияет, поэтому на всем температурном интервале наблюдается монотонная зависимость. На изменение температурной зависимости параметра a до температуры 673 К влияют и процесс разупорядочения ионов меди и процесс термического расширения. Выше 673 К наблюдается только процесс термического расширения. Такой характер изменения параметра a от температуры и, соответственно, объема элементарной ячейки V позволяет сделать вывод о том, что при температуре 673 К происходит фазовый переход II рода.

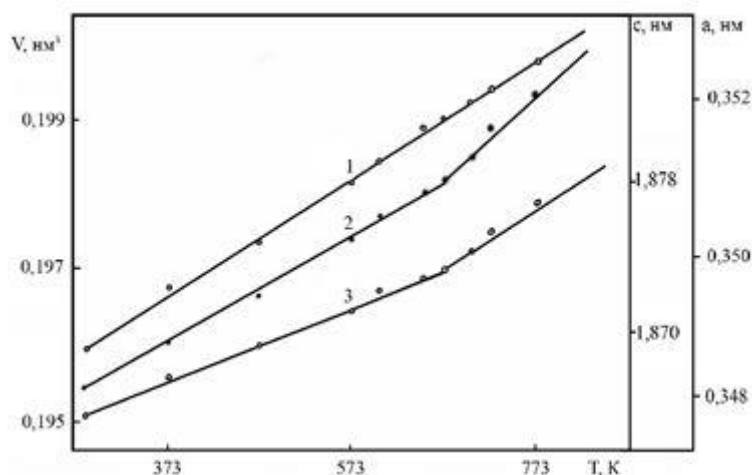


рис. 1. Температурные зависимости параметров c (1), a (2) и объема V (3) элементарной ячейки соединения CuCrS_2

Характер термического разупорядочения ионов меди был изучен на основе анализа температурной зависимости интенсивности дифракционных пиков (104) и (015). Поскольку плоскость (015) содержит ионы меди, а плоскость (104) не содержит их, то перераспределение ионов меди должно приводить к разному характеру изменения интенсивностей данных дифракционных пиков. Действительно, на экспериментальной зависимости при повышении температуры интенсивность линии (015) постепенно уменьшается и сливается с фоном при температуре 698 К, а относительная интенсивность линии (104) возрастает. Были рассчитаны интенсивности этих дифракционных линий (104) и (015) при вариации степени заполнения α -подрешетки ионами меди. Сравнение показало, что при комнатной температуре α -подрешетка заполнена с вероятностью 0,95. Состояние полного разупорядочения, когда подрешетки α и β заполнены равновероятно, соответствует температуре выше 673 К.

На рис.2 показаны результаты термогравиметрии (ТГ) и ДСК-калориметрии соединения CuCrS_2 . Видно, что на протяжении нагрева от 293 до 873 К сигнал ТГ остается практически постоянным, т. е. не происходит сколько-нибудь заметной потери веса образца. Сигнал ДСК для CuCrS_2 имеет ярко выраженный широкий эндотермический максимум, вершина которого приходится примерно на 673 К. Касательные, проведенные к острой вершине пика, дают температуру начала фазового перехода около 623 К и температуру завершения

фазового перехода около 693 К. Полученные результаты ДСК являются подтверждением фазового перехода II рода при температуре 673 К и процессом термического разупорядочения ионов меди. Теплота фазового перехода, определенная по площади под пиком на рис.2 составила $Q = (3.1 \pm 0.3)$ кДж/моль.

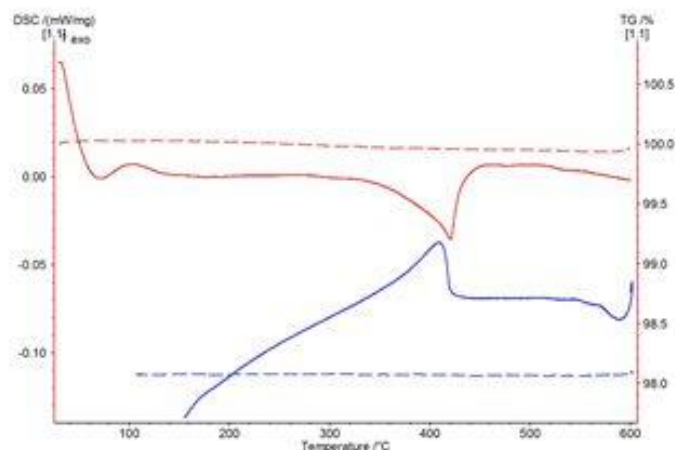


рис.2. Кривые ТГ и ДСК соединения CuCrS_2

Таким образом, из расчетов теоретических дифракционных линий и их сравнением с экспериментальными данными, следует вывод, что в точке фазового перехода происходит полное разупорядочение подрешетки ионов меди.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-302-00675.

Список публикаций:

- [1] G.Tewari, T.S.Tripathi, A.K.Rastogi // J. Electronic Mat. 2010. V.39. P.1133.
- [2] D.Wu, S.Huang, D.Feng, B.Li, Y.Chen, J.Zhanga, J.He // Physical Chemistry Chemical Physics. 2016. V.18. P.34.
- [3] Г.Р.Акманова, Н.Н.Биккулова, А.Д.Давлетишина // Электрохимия. 2013. Т. 49. С.921.
- [4] Р.А.Якшибаев, Г.Р.Акманова, Н.Н.Биккулова // Электрохимия. 2015. Т.51, С.667.

Фазовые переходы в пучках углеродных нанотрубок при поперечном сжатии

Абдуллина Дина Ураловна

Башкирский государственный университет

Дмитриев Сергей Владимирович, д.ф.-м.н., Валитов Венер Анварович, д.т.н.

dina.abdullina25@gmail.com

Углеродные нанотрубки (УНТ) обладают очень высокими механическими свойствами, поэтому их используют для изготовления сверхпрочных и легких нитей, канатов, наполнителей для композитов, твердых смазочных материалов и т. д. [1-6]. Механические свойства пучков УНТ рассматривались в ряде экспериментальных и теоретических исследованиях. Разработка эффективных вычислительных методов для решения этой проблемы является важным шагом в разработке новых материалов на основе УНТ. В настоящем исследовании модель атомистической цепочки используется для анализа механического отклика кристалла УНТ в условиях плоской деформации. Модель учитывает растяжение и изгиб стенки УНТ и взаимодействия Ван-дер-Ваальса. Дискретный характер модели позволяет описать большую кривизну стенки УНТ и разрушение УНТ при очень высоком давлении. Получены равновесные структуры кристалла УНТ при двухосном, управляемом деформацией нагружении, и потенциальная энергия структуры разложена на энергию валентных связей, валентных углов и ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Показано, что основной вклад в потенциальную энергию вносит энергия валентных углов, связанная с изгибом стенок УНТ. Представленные результаты моделирования хорошо согласуются с существующей литературой. Предлагаемая здесь модель цепочки может быть эффективно применена для анализа механических свойств однослойных или многостенных пучков УНТ в условиях плоской деформации или, при прямых модификациях, для аналогичных структур, изготовленных из других 2D наноматериалов.

Результаты. Эволюция структуры пучка УНТ при двухосном сжатии. Геометрия пучка УНТ при боковом сжатии показана на рисунке 1 для значений сжимающей деформации $|\epsilon_{xx}| = |\epsilon_{yy}|$, равных (а) 0, (b) 0,055, (с) 0,09 и (d) 0,20. Было обнаружено, что сжатие кристалла УНТ до 4,5% является стабильным, и эволюция его структуры ограничена некоторым уплощением стенок УНТ (не показано на рисунке). При